

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE  
SERVICE  
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

# BREVET D'INVENTION

P. V. n° 99.753

Classification internationale



N° 1.516.610

G 03 c

Procédé en vue d'obtenir des images photographiques en couleurs ayant une meilleure stabilité à la lumière. (Invention : ENZO CORALUPPI et Remo MAGAGNOLI.)

Société dite : SOCIETA' PER AZIONI FERRANIA résidant en Italie.

Demandé le 22 mars 1967, à 13h 42m, à Paris.

Délivré par arrêté du 29 janvier 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 10 du 8 mars 1968.)

(Demande de brevet déposée en Italie le 23 mars 1966, sous le n° 6.365/66, au nom de la demanderesse.)

La présente invention concerne un procédé en vue d'obtenir des images photographiques en couleurs par développement chromogène d'un matériel photosensible en présence de formateurs de couleurs, appelés copulants, de la classe des indazolones.

On sait que la photographie en couleurs par le procédé soustractif a généralement lieu en plaçant, sur un support, trois couches d'une émulsion photographique à l'halogénure d'argent, ces couches étant respectivement sensibilisées à la lumière bleue, à la lumière verte et à la lumière rouge, tandis qu'elles contiennent respectivement des copulants qui, au cours du développement chromogène de l'élément exposé, réagissent avec le produit d'oxydation d'un dérivé de p-phénylène-diamine, pour former des colorants jaunes, magenta et cyan (bleu-vert).

Pour chacun de ces colorants, il faut une forte absorption dans une des trois zones dans lesquelles le spectre visible est habituellement divisé, ainsi qu'une forte transmission dans les deux autres zones.

Ces conditions spectrales réduisent considérablement les classes chimiques disponibles pour l'obtention de copulants photographiques.

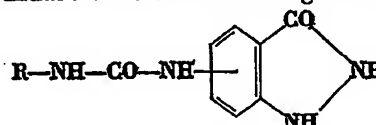
En règle générale, on utilise des acétanilides pour obtenir des copulants jaunes, des pyrazolones ou des indazolones pour obtenir des copulants magenta et des 1-oxy-2-naphtamides pour obtenir des copulants cyan.

Les colorants magenta obtenus pendant le développement chromogène à partir de copulants de pyrazolones présentent l'inconvénient d'avoir un maximum d'absorption secondaire inopportun dans la zone spectrale bleue, ce qui est très préjudiciable pour la pureté des couleurs.

Dans le brevet italien n° 464.564, on suggère, pour la première fois, d'employer des dérivés d'indazolones comme copulants magenta.

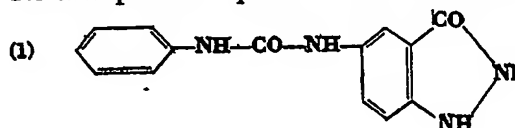
Par développement chromogène, ces copulants donnent lieu à des colorants ayant des propriétés spectrales favorables dues à la fois à l'absence de maxima d'absorption inopportuns dans des zones inapplicables du spectre, ainsi qu'à une allure particulière et caractéristique de la courbe dans la zone du maximum principal. Toutefois, ils présentent un sérieux inconvénient, notamment une très mauvaise aptitude à la conservation à la lumière, cet inconvénient réduisant sensiblement la possibilité d'une utilisation pratique.

A présent, on a trouvé que, par copulation avec un révélateur chromogène habituel du type de la p-phénylène-diamine substituée, les copulants d'indazolones de formule générale :

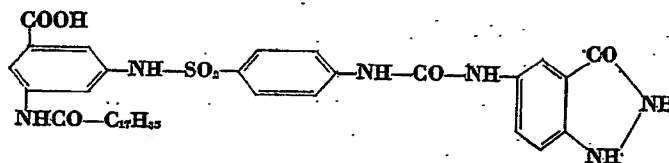


dans laquelle R représente de l'hydrogène, un radical alcoyle ou un radical hétérocyclique ou aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants, de façon que la molécule du copulant résiste à la diffusion et soit éventuellement soluble dans les alcalis conformément aux conditions connues pour l'utilisation des produits dans les procédés de la photographie en couleurs, donnaient les colorants magenta qui, outre les avantages mentionnés ci-dessus, assureraient une haute stabilité à la lumière, tout en permettant leur utilisation sûre dans la pratique de la photographie en couleurs.

On donnera ci-après, simplement à titre d'illustration et sans aucun caractère limitatif, des exemples de copulants d'uréidoindazolones :



(2)



que l'on a préparés de la manière suivante :

**Préparation de 5-phényluréido-indazolone (composé 1).** — *a. Préparation de 2-tosyl-5-nitro-indazolone.* Dans un ballon à tubulures, muni d'un réfrigérant et d'un agitateur, on a dissous 179,14 g (1 mole) de 5-nitro-indazolone dans 1 880 ml de pyridine sèche. A la solution ainsi obtenue, on a ajouté lentement 190,7 g (1 mole) de sulfochlorure de p-toluène. On a porté la température à 85 °C et l'on a laissé reposer la masse pendant une heure. On a versé la solution dans un mélange d'eau glacée et d'acide chlorhydrique. On a obtenu 306 g de produit.

P.F. = 178-180 °C.

On a cristallisé ce produit dans du propanol (3 300 ml). Rendement : 280 g.

P.F. = 180-183 °C. Rendement : 84-85 %.

*b. Préparation de 2-tosyl-5-amino-indazolone.* On a dissous 20 g de 2-tosyl-5-nitro-indazolone (6/100 mole) dans 1 000 ml d'éthanol, on y a ajouté du carbone sur du palladium de la firme « Engelhard Industries » et on a soumis la solution à l'action de l'hydrogène dans des conditions ambiantes de pression et de température. Après la réduction, on a filtré la suspension et l'on a évaporé le filtrat. On a obtenu 13 g de produit.

P.F. = 161-162 °C.

On a cristallisé ce produit dans du méthanol. Rendement : 0,5 g.

P.F. = 163-164 °C. Rendement : 35 %.

Teneur en  $\text{NH}_2$  = 99,8 %.

*c. Préparation de 2-tosyl-5-phényluréido-indazolone.* Dans un ballon à tubulures, muni d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'un entonnoir à robinet, on a placé 18,1 g de 2-tosyl-5-amino-indazolone (6/100 mole) avec 360 ml de dioxane sec. On a chauffé le mélange à reflux et, à la solution, on a ajouté goutte à goutte 7,15 g (6/100 mole) d'isocyanate de phényle dissous dans 40 ml de dioxane anhydre. On a chauffé le tout pendant une heure, puis on l'a versé dans un mélange d'eau glacée et d'acide chlorhydrique. On a obtenu 24 g de produit.

P.F. = 171-172 °C (frittage à 161 °C).

On a mis le produit en suspension dans de l'acide chlorhydrique dilué et on l'a lavé abondamment avec de l'eau. On a obtenu 23 g de produit.

P.F. = 171-172 °C. Rendement 90-91 %.

*d. Préparation du 5-phényluréido-indazolone (composé 1).* Dans un béccher muni d'un agitateur, on a ajouté lentement 5 g (1,161/100 mole) de 2-tosyl-5-phényluréido-indazolone à 20 ml

d'acide sulfurique à 96 % ( $d_{20}^{\circ\text{C}} = 1,84$ ). On a laissé le tout sous agitation pendant une heure. On a versé la solution ainsi obtenue sur 400 g de glace. On a filtré le précipité, on l'a lavé abondamment avec de l'eau, on l'a séché et on l'a mis en suspension dans de l'éthanol chaud. On a obtenu 1,5 g de produit.

P.F. = 270-275 °C. Rendement 47-48 %.

*Préparation de 5-[4'-(3''-stéaroylamino-5''-carboxy)-anilino-sulfonyl]-phényluréido-indazolone (composé 2).* — *a. Préparation de 2-tosyl-5-[4'-(3''-stéaroylamino-5''-carboxy)-anilino-sulfonyl]-phényluréido-indazolone.* Dans un ballon à tubulures, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'un entonnoir à robinet, on a placé 12,12 g (4/100 mole) de 2-tosyl-5-amino-indazolone avec 180 ml de dioxane anhydre. Ensuite, on a ajouté, à l'ébullition, 8,68 g (4/100 mole) d'isocyanate de p-chlorosulphophényle dissous dans 30 ml de dioxane anhydre. On a chauffé la solution ainsi obtenue à reflux pendant une heure. Dans un autre ballon, on a placé 15,05 g (3,6/100 mole) d'acide 3-amino-5-stéaroylamino-benzoïque, 6,4 g (4/100 mole) de pyridine sèche et 150 ml de dioxane anhydre. On a chauffé le tout à reflux et, à la solution en ébullition, on a ajouté la solution préalablement préparée. Après avoir chauffé à reflux pendant une heure, on a versé la solution dans un mélange d'eau glacée et d'acide chlorhydrique. On a obtenu 32 g de produit brut.

P.F. 175-179 °C (frittage à 160 °C).

On a cristallisé ce produit dans de l'acétonitrile.

On a récupéré 18 g de produit.

P.F. = 180-184 °C. Rendement : 49-50 %.

*b. Préparation de 5-[4'-(3''-stéaroylamino-5''-carboxy)-anilino-sulfonyl]-phényluréido-indazolone (composé 2).* On a ajouté lentement 18 g (2/100 mole) du dérivé de tosylo à 320 ml d'acide sulfurique à 96 % ( $d_{20}^{\circ\text{C}} = 1,84$ ), refroidi à 8 °C. On a laissé le tout sous agitation jusqu'à dissolution complète (une heure). On a versé la solution sur de la glace. Après lavage et séchage, on a dissous le précipité dans l'éthanol, on l'a traité avec du carbone et on l'a reprécipité avec de l'eau.

On a récupéré 122 g de produit.

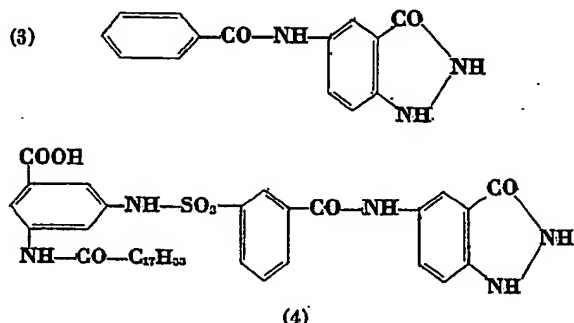
P.F. = 200-201 °C.

On a ensuite mis la matière en suspension dans de l'acétonitrile. On a récupéré 10 g de produit.

P.F. = 205-210 °C. Rendement : 67 %.

Les résultats obtenus avec ces copulants ont

été comparés avec ceux obtenus par les deux matières suivantes qui, en substance, diffèrent en ce qu'elles sont substituées dans le noyau phényle par un groupe amido plutôt que par un groupe uréido :



et que l'on a préparées de la manière suivante :

**Préparation de 5-benzoylamino-indazolone** (composé 3). — *a. Préparation de 2-tosyl-5-benzoylamino-indazolone.* Dans un ballon à tubulures, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'un entonnoir à robinet, on a dissous 10,6 g (3,5/100 mole) de 2-tosyl-5-amino-indazolone dans 225 ml de pyridine sèche. On a ajouté goutte à goutte 4,9 g (3,5/100 mole) de chlorure de benzoyle dissous dans 60 ml de dioxane anhydre. On a chauffé lentement la masse et l'on a porté la température interne à 100 °C. Après l'avoir laissé reposer pendant une heure, on a versé la solution dans un mélange d'eau glacée et d'acide chlorhydrique. De la sorte, on a obtenu un précipité que l'on a recueilli et séché. On a obtenu 13,7 g d'un produit ayant un point de fusion de 213-216 °C. Par cristallisation dans de l'acide acétique, cette matière a donné 7,5 g de produit final.

P.F. = 222-223 °C. Rendement 52 %.

*b. Préparation de 5-benzoylamino-indazolone* (composé 3). On a ajouté 10,2 g (1/400 mole) de 2-tosyl-5-benzoylamino-indazolone à 80 ml d'acide sulfurique à 96 % ( $d_{20}^4 = 1,84$ ). On a laissé reposer le mélange pendant dix minutes à 75 °C pour obtenir une solution que l'on a versée sur de la glace. On a séparé le précipité par filtration et on l'a lavé abondamment avec de l'eau. On a mis le produit en suspension dans de l'éthanol.

On a récupéré 5,7 g de produit final.

P.F. = 300-301 °C. Rendement : 91-92 %.

**Préparation de 5-[3'-(3''-stéaroylamino-5''-carboxy)-anilino-sulfonyl]-benzoylamino-indazolone** (composé 4). — *a. Préparation du dérivé de 2-tosyle.* Dans un ballon à tubulures, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'un entonnoir à robinet, on a placé 12,12 g (4/100 mole) de 2-tosyl-5-amino-indazolone avec 180 ml de dioxane anhydre. A la température ambiante, on a ajouté 9,56 g (4/100 mole) de chlorure de

m-chlorosulfobenzoyl dissous dans 30 ml de dioxane anhydre. On a chauffé la solution à reflux pendant une heure. Dans un autre ballon à tubulures, muni d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'un entonnoir à robinet, on a placé 15,05 g (3,6/100 mole) d'acide 3-amino-5-stéaroylamino-benzoïque, 6,4 g (4/100 mole) de pyridine sèche et 150 ml de dioxane anhydre.

On a chauffé le tout à reflux et, à la solution, on a ajouté goutte à goutte la solution bouillante préalablement préparée. On a ensuite poursuivi le chauffage à reflux pendant une heure et l'on a versé la solution sur un mélange d'eau glacée et d'acide chlorhydrique. On a récupéré 31 g d'une matière ayant un P.F. de 162-170 °C. On a cristallisé cette matière dans de l'acétonitrile.

On a récupéré 24,4 g de produit final.

P.F. = 162-170 °C. Rendement : 67-68 %.

*b. Préparation de 5-[3'-(3''-stéaroylamino-5''-carboxy)-anilino-sulfonyl]-benzoylamino-indazolone* (composé 4). On a ajouté lentement 20 g (2,252/100 mole) du dérivé de tosylo à 185 ml d'acide sulfurique à 96 % ( $d_{20}^4 = 1,84$ ). La température interne s'est élevée à 70 °C. Après l'addition on a maintenu cette température pendant dix-quinze minutes, puis on a versé la masse sur de la glace. On a récupéré 12,2 g d'une matière ayant un P.F. de 213-225 °C. Lorsqu'elle a été mise en suspension dans de l'acétonitrile, cette matière a donné 10 g de produit final.

P.F. 220-232 °C (frittage à 190 °C). Rendement : 63 %.

**Exemple 1.** — On a exposé un échantillon d'un matériel photographique comportant une émulsion à l'halogénure d'argent, puis on l'a développé dans un révélateur chromogène de la composition suivante :

Carbonate de sodium .....	10 g
Sulfate de N,N-diéthyl-p-phénylène-diamine .....	8 g
Copulant (1) dissous dans 10 ml d'éthanol .....	1 g
Eau, pour compléter à .....	1 000 ml

On a lavé le matériau développé, puis on l'a traité dans un bain de blanchiment, on l'a lavé, fixé, à nouveau lavé et séché.

De la sorte, on a obtenu une image en couleur magenta due à la formation d'un colorant ayant un maximum d'absorption principal d'environ 528-530 mμ.

**Exemple 2.** — En remplaçant le copulant (1) du révélateur chromogène de l'exemple 1 par une quantité égale du copulant (3), on a obtenu une image en couleur magenta par suite de la formation d'un colorant ayant un maximum d'absorption principal d'environ 530-532 mμ.

**Exemple 3.** — On a mis 12 g du copulant (2) en solution avec 20 ml de méthanol, 20 ml d'une solution de NaOH 2 N et 250 ml d'eau. Par le procédé habituel, on a ajouté cette solution

à 1 kg d'une émulsion photographique à l'halogénure d'argent, que l'on a ensuite coulée sur un support. On a exposé le matériel photosensible ainsi obtenu, puis on l'a développé au moyen d'un révélateur chromogène de diéthyl-p-phénylène-diamine. Après le traitement de blanchiment et de fixage, on a obtenu, dans les zones exposées, une image en couleur magenta ayant un maximum d'absorption principal d'environ 566-568 mμ.

*Exemple 4.* — En suivant le procédé décrit à l'exemple 3, mais en employant le copulant (4) au lieu du copulant 2, on a obtenu une image magenta par suite de la formation d'un colorant ayant un maximum d'absorption d'environ 564-566 mμ.

On a exposé des échantillons photographiques obtenus à partir des quatre produits décrits ci-dessus suivant les méthodes des exemples, dans un fadéomètre, sous la lumière d'une lampe au xénon, pendant sept, quinze et trente heures.

La tableau suivant indique, en pourcentages, les valeurs de diminution de la densité des couleurs après les différentes durées d'exposition.

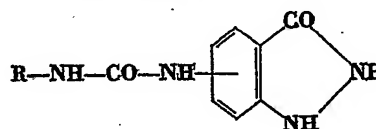
Colorants dérivant des copulants		Diminution de la densité des couleurs après exposition dans un fadéomètre après :		
De la présente invention	De la technique antérieure	7 heures	15 heures	30 heures
1		% 0,8	% 3,9	% 14,0
	3	11,9	22,5	52,6
2		10,4	23,9	35,9
	4	14,0	34,0	47,2

En comparant les produits par paires, on peut observer que l'aptitude à la conservation à la lumière est nettement meilleure dans les composés rentrant dans le cadre général de l'invention.

## RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

1° Un procédé en vue de former des images photographiques en couleurs ayant une meilleure stabilité à la lumière dans des matériels photographiques à plusieurs couches d'émulsions aux halogénures d'argent, sensibilités différemment, par développement chromogène, en présence de copulants de la série des indazolones, caractérisé en ce que lesdits copulants comportent un groupe uréido comme substituant dans le noyau phényle et en ce qu'ils répondent à la formule générale :



dans laquelle R représente de l'hydrogène, un radical alcoyle, hétérocyclique ou aryle pouvant être substitué par un ou plusieurs substituants, de façon que la molécule du copulant résiste à la diffusion et soit éventuellement soluble dans les alcalis conformément aux conditions connues pour l'utilisation des produits dans les procédés de la photographie en couleurs;

2° Un matériel photographique pour la photographie en couleurs, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un copulant suivant le paragraphe 1°;

3° Un bain de traitement pour un matériel photographique à l'halogénure d'argent par le procédé de développement chromogène, ce bain comprenant au moins un copulant suivant le paragraphe 1°;

4° Les images photographiques en couleurs, obtenues par le procédé suivant 1°.

Société dite : SOCIETA' PER AZIONI FERRANIA

Par procuration :

Cabinet GUERBILSKY

